

0次元 Si, Ge 超微粒子

新井 敏 弘

筑波大学理工学系 電305 つくば市天王台 1-1

(1992年11月25日受理)

Zero-Dimensional Si and Ge Ultrafine Particles

Toshihiro ARAI

Institute of Applied Physics, University of Tsukuba
1-1, Tennoudai, Tsukuba 305

(Received November 25, 1992)

ポーラスシリコン (PS) の発光以来注目を浴びはじめた0次元物質において出現する電子および音子におけるサイズ量子効果が、サイズによってどのように変化するかを示すと共に、Ge・Siのクラスター・超微粒子において出現する安定性に対するマジック数、構造・結合状態の変化、表面構造のゆらぎ・不安定性など、いわゆる0次元メソスコピック物性について記述する。

1. はじめに

1990年 Canham および Mandich と Rinnen によって、シリコンウェハーを HF ベース溶液中で陽極化して作ったポーラスシリコン (PS) が、吸収端のブルーシフトを示すこと¹⁾および室温で可視部領域の強い発光を示すこと²⁾が発表されて以来、シリコンベースの発光素子の可能性と間接型半導体の高効率発光の不思議さから、応用・原理説明の両面にわたって多くの研究がなされた。

当初 PS は直接数～十数 nm 程度の太さで、長さ μm オーダーの樹枝状の形状を有する結晶とされていたが、その後の研究から、サンゴ柱状と孤立微結晶の集合、非晶質中に微結晶が分散している、また非晶質/微結晶/基板からなる三層構造などの構造であると報告され、発光は PS の柱状部でなく、PS の微結晶部であり、0次元量子サイズ効果によるとの考えになった。最近の嶋田らの格子像の研究によれば³⁾、微結晶は格子間隔 0.31 nm で固相 (ダイヤモンド構造) の $\langle 111 \rangle$ のそれと一致している。しかしそれを示す領域は、通常の電顕で観測される微粒子の大きさより数 nm 程度小さい。すなわち、微粒子は数 nm の SiO_2 (または H_2) の層で囲まれた 3 nm 以下のダイヤモンド型の微結晶から構成されてい

るのであろうと推定される。

このような研究の流れから、シリコンやゲルマニウムを超微粒子化すれば光るのではないかとの発想が生まれ、スパッタリング⁴⁾、 SiH_4 の分解⁵⁾、ガス相からの合成⁶⁾などいろいろの方法で^{7-10)*}超微粒子を作製し、その発光を調べる研究が行われるようになってきた。さらに加えて C_{60} を中心とするフラーレン科学の研究の急増もあり、半導体超微粒子の研究がにわかに騒がしくなってきた。ここではこのような背景を考えながら、固体を微小にしていくなるとどんな現象がおこるかを、Ge, Si の微粒子を中心に記述する。

2. 0次元量子サイズ効果

2.1 電子の閉じ込め

2次元量子サイズ効果は超格子として、1次元量子サイズ効果は量子細線として、それぞれ多くの特徴ある量子効果を示すことは広く知られている。では1章に示したような超微粒子では、1次元、2次元とどこが異なるのであろうか。図1に固体を含めて、3者の電子エネルギー準位の状態密度を示す。これからわかるように、0次元の特徴は、エネルギー帯構造がなくなり、原子・分

* 7-10) はなんらかのマトリックスに埋込まれたコンポジット膜

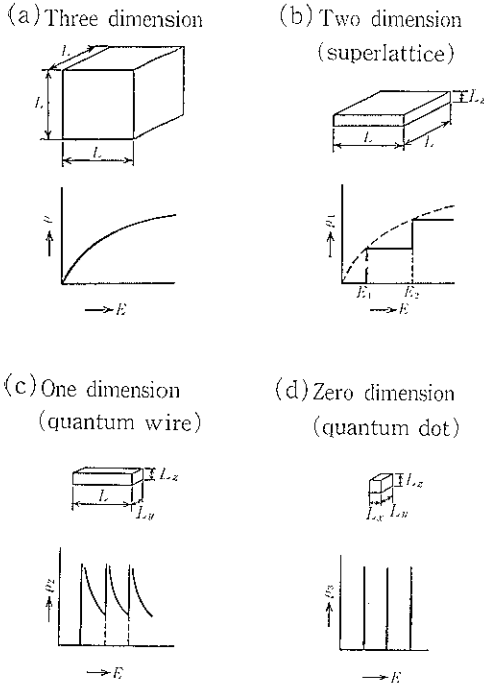


図 1 電子状態密度分布の量子サイズ効果を示す
(a) バルク, (b) 超格子, (c) 量子細線,
(d) 超微粒子

子のように準位がとびとびになっていることにある。今、電子が半径 R の球形微粒子中に閉じ込められたとし、有効質量近似でエネルギー準位を計算すると

$$E_{ln} = \hbar^2 (k_n^l)^2 / 2m^* R \quad (1)$$

となる。ここで k_n^l は l 次の球ベッセル関数 $j_l(x)$ の n 番目の 0 点を示す。実際には閉じ込めポテンシャルのほかには微粒子中に電子が置かれたことにより表面に生じる分極効果 (Lorentz field) およびそれにより生じる電子-正孔間クーロン力の変化 (self-energy) を取り込む必要があるから、励起状態のハミルトニアンは有効質量近似の範囲で

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_h} - \frac{e^2}{\epsilon_1 |r_e - r_h|} + V_e(r_e) + V_h(r_h) + \frac{e^2}{2R} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \left[\left(\frac{r_e}{R} \right)^{2n} + \left(\frac{r_h}{R} \right)^{2n} \right] - \frac{e^2}{R} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{r_e \cdot r_h}{R^2} \right) P_n(\cos Q_{eh}) \quad (2)$$

となる。ここで

$$\alpha_n = (n+1)(\epsilon-1)/\epsilon_1(n\epsilon+n+1)$$

$$\epsilon = \epsilon_1/\epsilon_2$$

で、 ϵ_1 , ϵ_2 はそれぞれ微粒子およびマトリックスの誘電率、 r_e , r_h は電子・正孔の座標、 Q_{eh} は電子と正孔が微粒子の中心に対して張る角、 P_n はポテンシャル分布を

求めるときに用いた展開球関数である。(2)式の最初の3項はバルクと同じで、第4・5項が電子・正孔に対する閉じ込めポテンシャル、第6・7項がそれぞれ表面分極と self-energy 項を示す。電子-正孔の相互作用を無視して励起子の波は単に電子・正孔の波動関数の積で与えられるとし、かつ電子・正孔ともS波動関数だとし、微粒子中で光学的に励起が可能な最低エネルギーを計算すると

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.786e^2}{\epsilon_1 R} + \frac{e^2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n \left(\frac{S}{R} \right)^{2n} \quad (3)$$

となる。第1項はバルクのエネルギー禁止帯幅、第2項は運動エネルギー、第3項は電子・正孔を安定化させる遮蔽クーロン相互作用、第4項は分極項で帯沼の変分計算によれば、 $-0.124e^2 \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) / \hbar^2 \epsilon_1^2$ である。またサイズが小さくなると ϵ_1 も小さくなる効果もある¹¹⁾。微粒子が大ききその半径 R がバルク中の励起子の半径 r_{eh} より大きい場合には、励起子自身は変形を受けずその並進運動だけが量子化されるから、(3)式中の第2項中の質量は励起中の全質量 ($m_e + m_h$) におきかえられる。この場合を“励起子閉じ込め”と呼び、逆の場合すなわち $R < r_{eh}$ で励起子が変形を受ける場合を“個々の粒子の閉じ込め”と呼ぶ。両者の境は、正しくは運動エネルギー項とクーロン項がほぼ等しくなるところで、 $R = 3 \sim 4 r_{eh}$ である。

図2に CdSe の実験値と計算値の比較を示す。図からわかるように、微粒子のサイズが大きいうちは実験値と計算値との一致はよいが、小さくなるにつれて計算値のほうが大きくなっている。この理由として、エネルギー帯の非放物線性が考えられる。普通有効質量近似はエネルギー帯を一種類の有効質量で考えているが、エネルギーの極値の所の波動ベクトル $\vec{K}_0$ から離れた所の分散曲線には、 $\vec{K}\vec{P}$ 摂動のような線形効果が加わっているので有効質量は大きくなる。一方、微粒子のサイズが小さくなれば電子・正孔の運動が制限され局在化するから $\vec{K}_0$ より離れた所の波動関数も状態計算に入れなければならない。したがって(3)式中の電子・正孔の有効質量として極値における値より大きな値を用いる必要がでてくるためと思われる。どのくらいの領域の $\vec{K}$ まで含まれるようになるかを簡単に推定してみる。逆格子ベクトル $\vec{G}$ は $G = 2\pi/a$ で与えられる。 a は格子定数である。一方、波動ベクトルは $K = \pi/a$ で与えられる。今、 $2R = 10a$ とすれば、 $K = 0.1G$ である。したがって一辺に11個原子が並んだ約 10^3 個の原子からなる超微粒子では、ブリリアンゾーンの約10%までの波動関数を計算に取り込む必要があることがわかる。実はこれが間接半導体

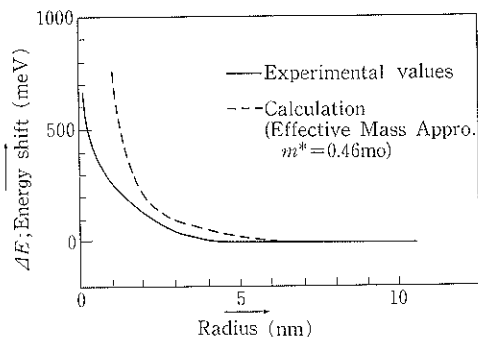


図2 CdSe 微粒子の E_g の変化分 ΔE のサイズ依存性を示す
(実験値は、新井ら、湯本ら、中村らのデータを合せたもの)

である Ge・Si 超微粒子で発光する理由のひとつとして考えられている根拠である。たとえば Si の伝導帯の極小値は $K_0=2\pi/a \cdot (0, 0, 0.85)$ と五つの等価位置にあり、Ge のそれは $K_0=2\pi/a \cdot (1, 1, 1)$ と三つの等価位置にある。両者の価電子帯の極値は Γ 点にある。そのためバルクでは音子散乱などの助けがなければ極値間の光学的電子遷移はおきないが、上記の理由 (inter valley mixing) により、その波動関数に K_0 以外の波動関数をも含むようになるので、音子などの助けがなくてもモーメントを保存した遷移が可能になる。言葉をかえていうなら、並進対称性が欠けはじめ、 $\vec{K}$ が“よい量子数”でなくなったともいえる。このことを考慮した計算が高河原氏によって Ge, Si についてなされた¹²⁾。価電子帯に Luttinger ハミルトニアンを用い、伝導帯の有効質量の異方性と谷縮退とを考慮に入れた励起子状態のハミルトニアンを用いている。微粒子が球であれば励起子の波動関数は電子・正孔それぞれの半径方向の飽絡関数と球調和関数の積で書ける。この飽絡関数 f_r と f_θ には逆格子ベクトル $\vec{G}$ とエネルギーの極値の位置のベクトル $\vec{K}_0$ の差 $|\vec{G}-\vec{K}_0|$ と同じぐらいの大きさの所の波動関数のフーリエ成分まで含まれる。以上の考察から計算した結果を図3に示す。図には越田ら¹³⁾および金光¹⁴⁾によって与えられた実験値を併記した。一致は良いように見えるが発光効率を考えると問題がある。先に数字で示したように、Ge, Si における価電子帯と伝導帯の極値のずれは非常に大きい。Si の格子定数は 0.357 nm だから、これだけずれた波動ベクトルの所が大きなフーリエ成分をもつためには、粒径は 1~2 nm 以下でなければならないだろう。もっとも Γ 点での伝導帯の有効質量が小さいためサイズ効果が大きく谷間混成が大きくなる可能性や、後で示す音子のサイズ効果の影響なども考える必要があるかもしれない、遷移マトリックスを求める

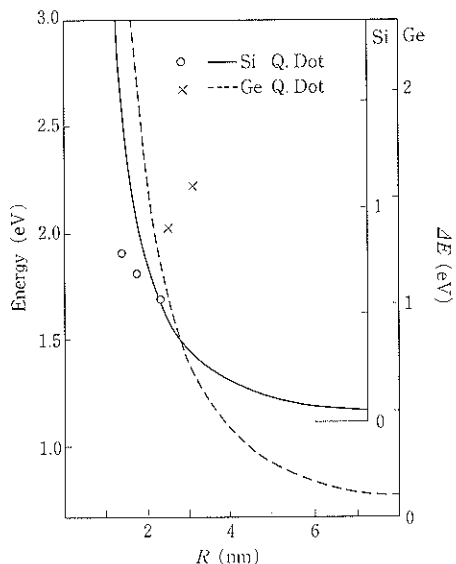


図3 Si・Ge 微粒子の E_g のサイズ依存性を示す
計算値¹²⁾、実験値 Si¹³⁾、実験値 Ge¹⁴⁾

にはより精密な取り扱いをしなければならないだろう。上記したように小さなサイズになると、当然有効質量近似より他の近似のほうがよさそうに思える。Ge, Si 以外なので計算の詳細は示さないが、間接半導体の一種である PbS の計算と実験を図4に示す¹⁵⁾。図に見られるように、サイズの小さい所ではパラボリック近似よりハイパボリック近似や、バルクのバンド構造の知識を求めた局在 tight binding のハミルトニアンを用いて数値計算したクラスター近似のほうが実験との一致がよい。こ

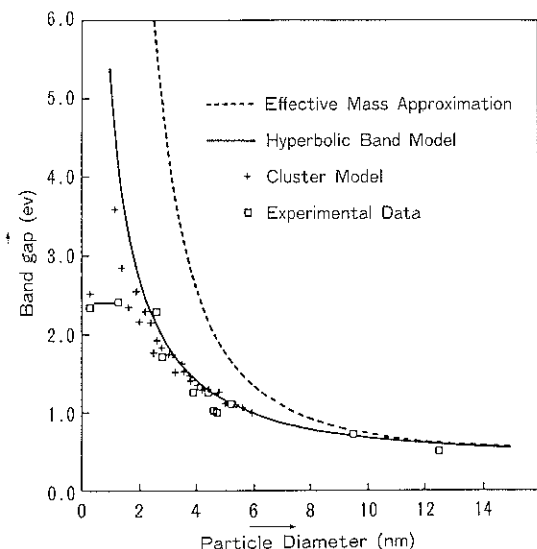


図4 PbS 微粒子の E_g のサイズ依存性を示す¹⁵⁾

のような例は InSb, CdS, ZnS などにも見られている。光る Ge, Si についてもこの種の計算が必要であろう。

2.2 集団振動と音子の閉じ込め

微粒子はサイズが有限であるため、それ自体の振動が低振動数ラマン散乱として観測できる。これについては一世紀も前に Lamb¹⁶⁾ によっているが、この低振動数運動は微粒子・クラスターの分裂や相転移に強く関係していることから、最近分子動力学法で Ar クラスターについて詳細な扱いがなされた¹⁷⁾。図 5 に低振動数の集団振動モードを示す。Ge, Si についての測定例はないが、CdS 微粒子での測定結果は Lamb の理論によってよく説明できる¹⁸⁾。これは音響型音子に対応させ考えることができる。

一方、光学型音子は近距離力が支配的で局在近似が割合よい近似なのでその分散曲線の分裂は観測できないが、サイズの微小化による並進対称性の低下により波動ベクトル $\vec{q}$ が“よい量子数”でなくなるため、 Γ 点以外の音子も 1 次のラマン散乱に寄与するようになり、ラマン振動数の減少および幅の増加が観測される。その原因の概念を図 6 に示す。閉じ込められた音子のラマン散乱強度 $I(\omega)$ は Campbell らにより

$$I(\omega) \approx \int_{B.Z.} \frac{d^2 q |c(0, q)|^2}{\{\omega - \omega(q)\}^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (4)$$

であることが示されている¹⁹⁾。ただしこの式には L.O. 音子によって生じる表面分極効果は入っていない。ここで $\omega(q)$ は音子の分散関係を、 Γ_0 は自然幅を、 $c(0, q)$ は

音子閉じ込め関数のフーリエ係数を示す。閉じ込め関数としてはいろいろな模型が提出されているが、振幅 $W(r, R)$ が微粒子の表面 R で $e^{-8\pi r}$ になるような

$$W(r, R) = e^{-8\pi^2 r^2 / R^2}$$

のガウス型で与えられるとすれば

$$|c(0, q)| \approx e^{-q^2 R^2 / 16\pi^2}$$

となる。図 7 に SiO_2 中に分散させた Ge 微粒子の測定と計算を示す²⁰⁾。計算には分散曲線の異方性を考慮せず $\langle 100 \rangle$ 方向の分散関係を近似している。サイズが大きいうちは主な寄与はブリリアン領域の中心部からくるだろうから悪い近似ではない。しかし図に見られるように半値幅の一致はよいが、中心振動数はサイズの小さい所で逆の変化傾向を示している。これに対し、 GeO_2 マトリックスに埋め込まれた CdSe 微粒子では、中心振動数、半値幅とも計算値と実験値との一致は非常によい²¹⁾。両

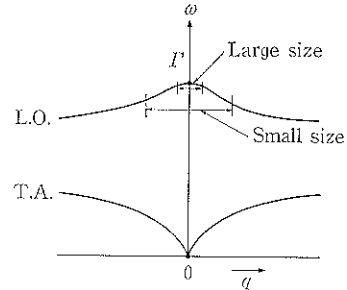


図 6 サイズが小さくなったときの、光で励起可能な音子の波動ベクトル域を示す

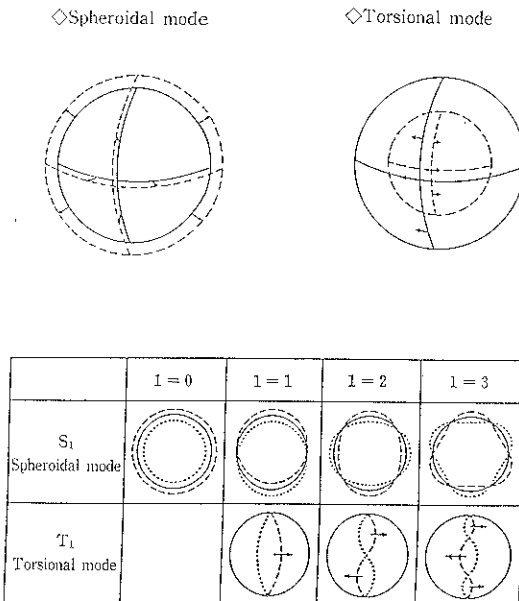


図 5 低振動域にあらわれる集団振動モードの二つの型を示す

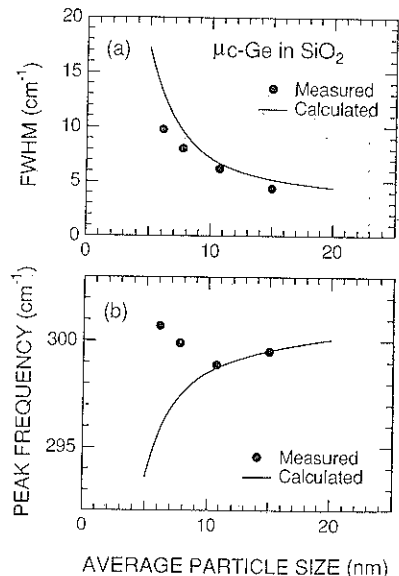


図 7 SiO_2 中に分散させた Ge 微粒子の L.O. 音子によるラマン散乱のピーク値と半値幅のサイズ依存性を示す²⁰⁾

者で差があるのは、マトリックスと微粒子との相対的硬度や相対的誘電率の違いによるのかもしれない。

通常 L.O. 音子は $\vec{q}$ 保存則を満足するように、逆符号のかつ絶対値の等しい波動ベクトルをもつ音響型音子に緩和されるが、この緩和過程も $\vec{q}$ の不確定さに影響されその散乱線幅の温度変化は下式のように書けるようになる。

$$\Gamma^2(T) = \Gamma_0^2 \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right)^2 + \Gamma_1^2$$

ここで Γ_0 は自然幅、 $x = \hbar\omega_{\text{L.O.}}/2k_B T$ 、 ω は緩和される L.O. 音子の角振動数、 Γ_1 は至や不純物による付加的幅である。バルクでは Γ_0 は $\vec{q}$ 保存則により

$$\Gamma_0 \propto |M|^2 N(\omega') N(\omega''), \quad \omega' = \frac{1}{2} \omega_{\text{L.O.}}$$

であるが、微粒子では保存則が緩和され

$$\Gamma_0 \propto \int F(q_-, q_+) \cdot N\left(\frac{\omega_{\text{L.O.}}}{2 - \omega'}\right) N\left(\frac{\omega_{\text{L.O.}}}{2 + \omega'}\right) d\omega'$$

のようになると考えられる。ここで F は $q(\omega_{\text{L.O.}}/2)$ に中心をもつ Δq の幅のガウス関数である。Ge, Si についての解析例はないので CdS についての解析を図 8 に示す。これからわかるように自然幅、付加的幅ともサイズの増加により減少する。自然幅は 10 nm ぐらいでバルクの値になる。また内部歪などが主原因と思われる付加的幅も 10 nm 以上で変化しなくなる傾向を示す。自然幅は 5 nm ぐらいから小さいサイズで急激に増加しはじめている。発光のダイナミクスを考えるうえで音子は重要な役割をもつので、このような解析が Ge, Si でもなされることが待たれる。

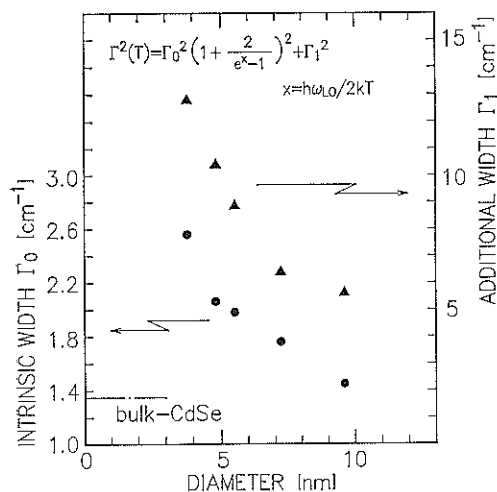


図 8 CdS 微粒子の L.O. 音子によるラマン散乱線の自然幅 Γ_0 と付加的幅 Γ_1 のサイズ依存性を示す

3. 構造について

3.1 マジック数

クラスタービームの質量分析を行うと、ある特定の数の原子で構成されるクラスターの収量が多い現象が見られる。これをマジック数と呼ぶ。マジック数は、金属クラスター、遷移金属クラスター、閉殻原子クラスター、半導体クラスターなど、クラスターを構成する原子の最外殻電子の数すなわち固体を構成するときの結合の仕方で異なる。紙面の関係で説明は省略するが、おのおのに特徴ある模型が提出されており、クラスターの本質を示すたいへん興味ある問題である。

図 9 に Si イオンの結果を示す。Si²⁺ イオンは構成原子 1 箇のみ収量が多く、Si_n²⁺ は異常にすくない。また $n = \text{奇数}$ のみしか存在しない。Si_n²⁺ がすくないのはクラスター中の正孔同志のクーロン反発により不安定になるためであり、 $n = \text{偶数}$ が見当たらないのも構造上の反発力が強く働くためと推定される。もうひとつの特徴として Si₆⁺ の所の減少が異常にすくないことに気がつく。この事情をよく見るために図 10 (a) にもっと大きなクラスターまでの質量分析スペクトラムを、(b) に Si₁₂⁺ を光分解 (photo-fragmentation) したときのスペクトラムを示す²²⁾。(a) からは Si₆⁺、Si₁₀⁺ の収量が多いことが見てとれる。また Si₁₂⁺ はすくない。(b) からは Si₁₂⁺ が Si₆⁺ と Si₁₀⁺ に分解されやすいことが見てとれる。原子当たりの結合数が最大になるように構造を考えると Si₆、Si₁₀ クラスターは図 11 (a) (b) のようになる。(a) は椅子型シクロヘキサン構造 (cyclohexane), (b) はアドマンテン構造 (adamantane) と呼ばれ、ダイヤモンド構造の中から切り出すことができる。Si₆ を 6 員環と呼ぶことにすると、(b) は 6 員環が三つ集まってい

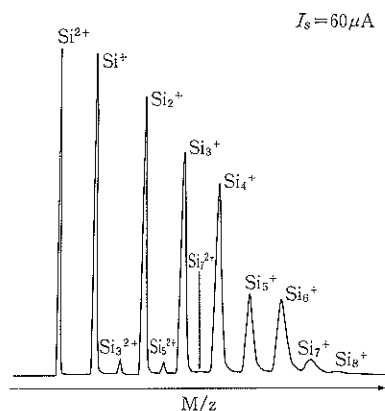


図 9 シリコンクラスターの質量分析の収量スペクトラムを示す

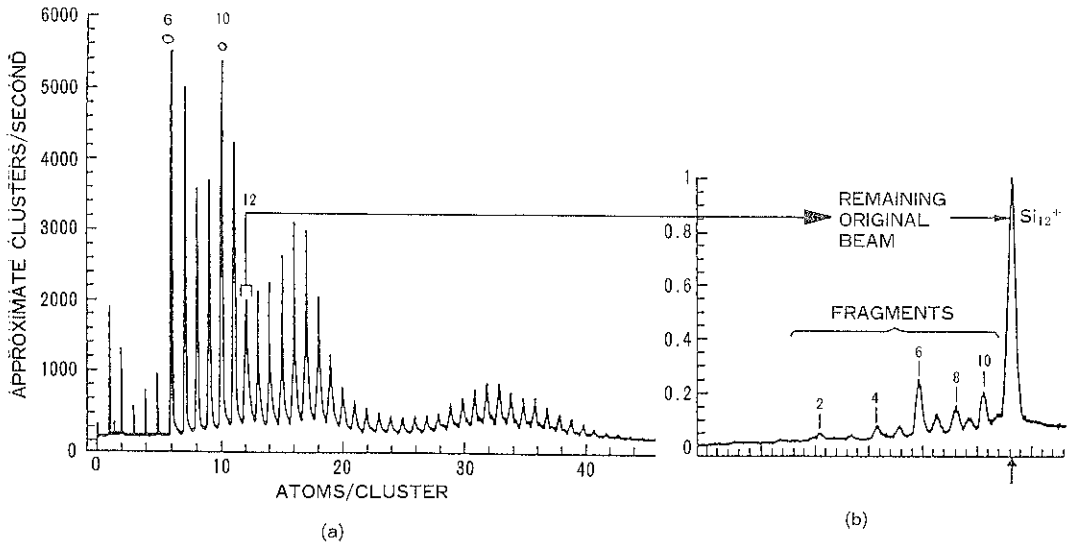


図 10 (a) Si^+ イオンクラスターの質量分析収量スペクトラムと
(b) Si_{12}^+ イオンクラスターの光分解スペクトラムを示す²²⁾

る。6員環をベースとしてダイヤモンド構造中に見つかるより大きなクラスターを切り出すと、図 11(c)～(f)のようになる²³⁾。もしこれが正しければ Ge, Si のマジック数は 4 原子周期で、6, 10, 14, 18……となる。しかし図 10 では Si_{16}^+ が多い。より安定な Si_6 と Si_{10} に分裂しないのだろうか？ また Si_{32}^+ のあたりに収量の山が見られるがその理由は？ 光分解では偶数箇原子

構成のクラスターが多いなど解明しなければならない点も多々ある。

図 11 からすぐわかるように Si_6 の原子は 2 配位結合だし、 Si_{10} では 2 配位結合と 3 配位結合の原子の混成である。以下大きなクラスターでも事情は同じである。もしクラスターになっても sp^3 混成軌道が保たれているとすれば、クラスターは非常に多くのダングリング結合手をもつことになるので、その間の相互作用により構造変化がおきるだろう。このあたりの事情を LCAO 法 (原子軌道の線型結合の $X\alpha$ -force 法) で、合成力が最小になるようにするやり方で見た計算がある²⁴⁾。その結果は図 12 に示すように、最密充填に近い構造になる。この論文では電子エネルギー準位、電子分布の変化も計算している。それに従えば、電子分布は構造変化により三角形になり、結合長の縮少がおこる。結合長の縮少は大きなクラスターでも起こり、 Si_{14} でもっとも縮小率が大きく、構成原子数がそれ以上になると縮小率の減少が始まる²³⁾。 Si_{26} で減少量はかなり小さくなるので、これより大きいサイズのクラスターではダングリング結合手の影響が小さくなり、最稠密に近い構造よりバルク構造に近い構造になっていくのではないだろうか。最近、広瀬らは高温酸化 PS で格子定数が若干縮むことを報告しているが²⁵⁾、上の記述と直接比較するにはサイズが大きいように思える。

以上、マジック数との相関でクラスターの構造について述べてきたが、現在までに Ge, Si はもちろんのこと気相クラスターの構造を決定した実験はほとんどない。また Ge, Si クラスターの寿命や構造緩和に関しての実

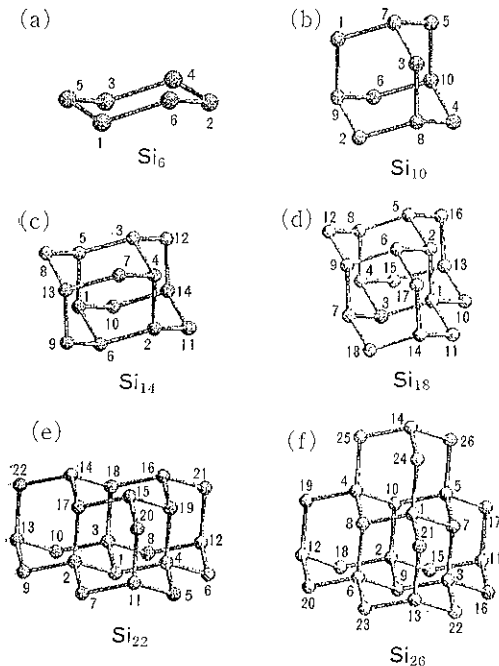


図 11 Si クラスターの構造を示す²³⁾

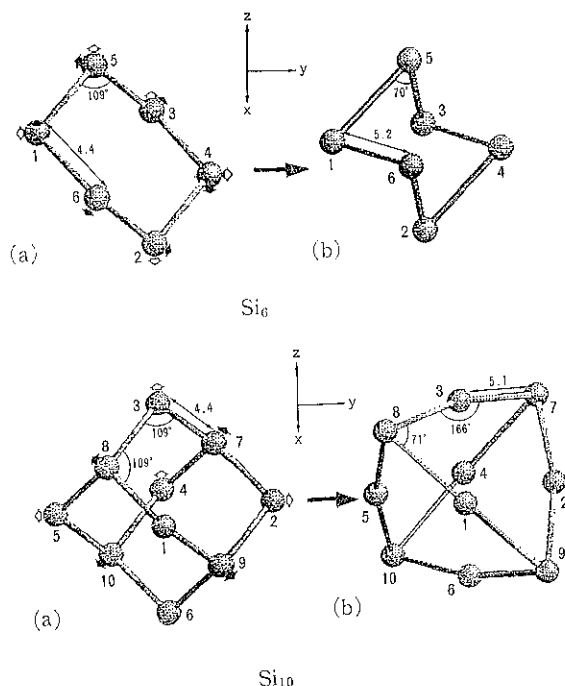


図 12 Si_6 および Si_{10} クラスターの構造緩和を示す²⁴⁾

験もほとんどない。わずかに Bloomfield ら²²⁾や粕谷ら²⁰⁾によって、大きなクラスターの塊が高温で分裂し、小さな安定なクラスターになって生き延びることが示されているにすぎない。このような状況なので、構造と直接関係がある光学吸収などの実験結果を紹介し構造について考える足がかりを与えておくことにする。Mandich ら⁹⁾のサイズ 0.8~1.4 nm ($\text{Si}_8 \sim \text{Si}_{70}$) の Si クラスタービームの光吸収の測定によれば、 $h\nu = 0.9 \sim 5.6$ eV の領域に 6 本の構造をもった鋭い吸収が見られ、そのスペクトルは、驚くことにこのサイズ領域でクラスター構成原子数 n に依存せず同じで、かつ本質的に固体のそれと大差がない。一方、新井ら²⁰⁾はガス中蒸着法で作った 4~8 nm の Ge 微粒子の U.P.S. (光電子スペクトル) は 2~14 eV の領域で非晶質 Ge のそれと一致していると報告している。また越田ら¹³⁾の微小 PS の U.P.S. 測定結果は結晶のそれとは大きく異なっている。これらから見て、Ge, Si 間ではもちろんだが、同じ物質でも微粒子ないしクラスターの製法によって、すなわち気相から作ったか固体から作ったか、マトリックス物質があるかないかなどで構造が異なる可能性もある。より深い研究が待たれる。

3.2 構造・相変化について

Ge, Si のマジック数は方向性をもった強力な共有結合によって、クラスターの網面が形成されることは前節

で見てきた。しかし C_{60} フラーレンが安定なのは、幾何学および電子構造ともが閉殻構造になっているためである。このようにクラスターの安定性にはいろいろの条件があるので、サイズが小さくなると構造 (結合) が変化することもありうる。ガス中蒸発法で作った 4~5 nm の Ge 微粒子がダイヤモンド構造をとらないときがあることが 1976 年の物理学会で新井らによって指摘された。その後同様の製法の微粒子について斎藤が精密な測定を行い、その構造は $a = 0.537$ nm, $c = 0.904$ nm の tetra-hedral 型であると決定した²⁸⁾。最近、前田らは、スパッタリングで SiO_2 ガラス中に埋込んだ Ge 微粒子の構造が、ダイヤモンド型ではないらしいとの推定を行っている^{14,29)}。しかし藤井らの報告では、同様に作った試料で Ge 微粒子がダイヤモンド構造をもつことを示している²⁰⁾。

一方 Si 微粒子では、スパッタリング法で SiO_2 中に埋め込み成長させた微粒子¹⁰⁾、PS 微粒子³⁾いずれもダイヤモンド構造であることが確かめられており、また先に示した Si クラスタービームの光吸収の結果⁹⁾から見ても基本的にはダイヤモンド構造であり、構造変化は起きないと思える。

Ge では構造変化が起きうることが指摘されているのに、Si では一切それが報告されていないのはちょっと不思議のようだが、同じような事情は CdS, CdSe 系でもある。ガス中蒸発法で作った CdSe 超微粒子では、サイズが大きいうちは Wurtzite なのに 6 nm 以下では zinc-blend 型が混入してくるが³⁰⁾、CdS ではそのような傾向は見られない。これらを考え合わせると、微小粒子の構造がバルクのそれと異なるかどうかは非常に微妙な問題で、同系統のものでも原子の種類によるのはもちろんだが、先にも述べたように試料の作り方、不純物・歪・無担持か担持か・担持物質などにも影響されると思われる。

3.3 構造ゆらぎ・不安定性

金属微粒子ではサイズが小さくなると融点降下現象^{31,32)}や、構造不安定性すなわち結晶方位の時間的回転とか、結晶⇌非晶質⇌液体 (有構造⇌無構造) の時間的变化、表面原子の脱離など^{33,34)}がおこることはよく知られている。しかし Ge, Si 微粒子についてのこれらの研究は非常にまれで、高柳ら^{35,36)}の論文が目につくぐらいである。したがってここではその論文を紹介する。

高柳らは高分解能電子顕微鏡を用いて、高真空中で非晶質カーボン上で 400°C 以上で結晶化させた 2~10 nm サイズの Ge 微結晶の (111) 面³⁵⁾と (001) 面³⁶⁾を温度を変えて測定した。 $\langle 110 \rangle$ に平行にビームを入射すると、0.14 nm 間隔で $\langle 101 \rangle$ 方向に並んだ原子列を作っ

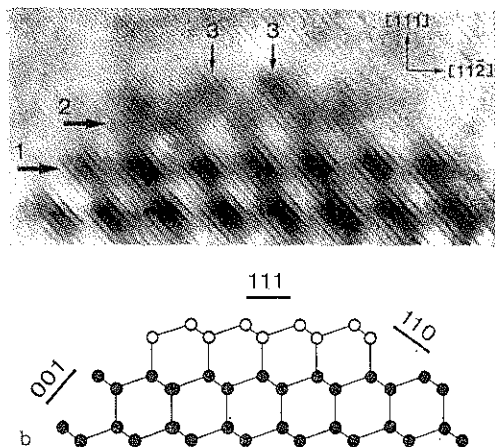


図 13 Ge クラスターの (a) (111) 小表面上の構造の電子顕微鏡写真と (b) ダイヤモンド構造の模型を示す³⁵⁾

ている細長いドットが観察される。その結果に従えば、Ge では金属と異なり微粒子内部での twin や結晶方位回転、無定形化など微粒子内部のゆらぎなどはいっさい観測されなかった。しかし結晶とは異なった表面構造、その再構築が見つかった。

(111) 面では図 13 に示すような長さ約 1.4 nm の島が、観測したサイズ内のすべてのサイズで見付けられた³⁵⁾。島の幅は (111) 面の幅と一致して、外径は球形である。この構造はバルクの表面で見られる $c(2 \times 8)$ 周期や局所的に見られる $c(4 \times 2)$ 、また 240°C 以上で見られる 2×2 構造、さらには Si バルク表面でよく見られる 7×7 構造とも大きく異なっている。表面に垂直な $\langle 111 \rangle$ 軸に対し 3 回対称軸をもつと仮定して解析した結果を図 14 に示す。(a) は上から、(b) は横から見たものである。図中 2 および 2' で示した 7 個の原子からなる 6 員環 (2' は中) 中間層はダイヤモンド構造の場所にいるが、その位置は大きく変位している。また 2 と結び合っている原子 3 もその場所はダイヤモンド構造のあたりにいるが位置は大きく変位している。本質的な変化は、中間層の上に乗っている 1 で示した原子があることで、 T_4 対称の位置に付加原子で作られたトライマーを形成している。このトライマー原子は中間層から外側へ引き出された位置にいる。ダイヤモンド構造との差をよく見るために図 15 に T_4 サイトと H_3 サイトの様子を示す。高柳らはこの 6 員環と T_4 サイトからなる島をトライマー島と名づけた。トライマー島は 16 個の原子と 9 個のダングリング結合からなっている。これができる原因は、すぐそばに (001) 面、(110) 面があるためダングリング結合手が影響を受けるためと考えられる。ちなみに通常

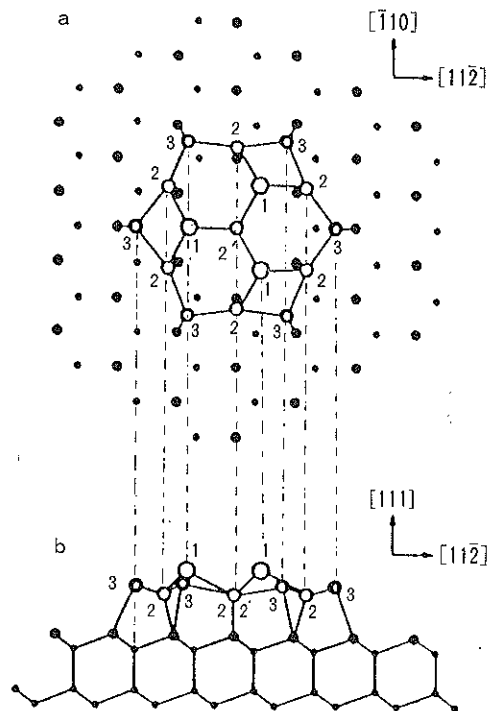


図 14 (111) 小型晶面上にあらわれた新構造 (トライマー島) の模型図

詳細は本文参照³⁵⁾

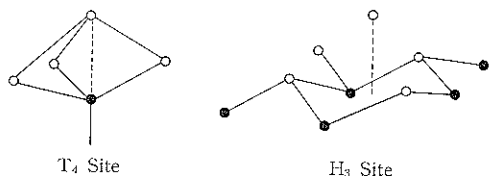


図 15 T_4 サイトと H_3 サイトを示す

図 11) a も参照

の形だと 500 個の原子からなるクラスターでは約 300 本のダングリング結合手をもつと見積もられる。トライマー島は 150°C 以上でも安定であるが、500°C 以上でバルク表面に通常見られる 1×1 構造になる。しかしときどき 1×1 の面上にトライマー島が出現したり、また消失したりするのが観察されており、高温で“表面ゆらぎ”が存在することを示している。

一方 (001) 面上³⁶⁾では、図 16 に示すように通常見られるダイマー構造をもった 2×1 構造が観測される。ダイマーは対称のように見える。ダイマー間の間隔は約 0.3 nm で、理論で与えられている長さ 0.24 nm より大きかった。しかし Si について Chadi³⁷⁾によって与えられた図 17 のような変形モデルを考えると、0.3 nm を説

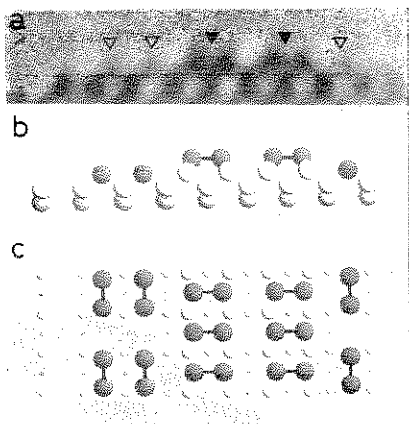


図 16 Ge クラスターの (001) 小面上のダイマーの (a) 電子顕微鏡写真と (b) 側面図 (c) 平面図³⁶⁾

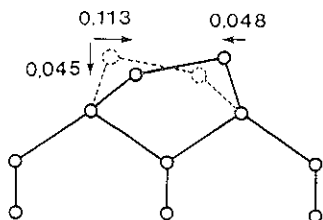


図 17 Chadi によって与えられた Si のダイマーの変形模型

図中の変位は nm 単位³⁷⁾

明できるとしている。250°C 以上で写したビデオ写真のコマドりを図 18 に示す。図 a) では三角印の所にダイマーが見られるが、図 b) ではダイマーは見られず 1×1 面が出現している。おそらく $\langle 110 \rangle$ 方向の偶数の原子列のみからなっているのであろう。図 c) では再びダイマーが出現している。高柳らはこれを、面の左側に原子が付着し、隣のダイマーがこれを受け安定なステップ構造をつくるように再配置を起こし、このステップ構造の再配置が左側から右側へとつぎつぎおこり進み、右端に至り蒸発するためと解釈している。いずれにせよ、高温で“表面ゆらぎ”が起こっていることは確かである。

4. 結 び

0次元のサイズ量子効果を説明すると共に、Ge・Si クラスターの構造や超微粒子の表面構造などについて述べてきたが、文中でクラスターと微粒子との言葉を厳密には分けずに使っている。人によっては構成原子数によって使い分け、 10^3 個ぐらい (直径約 1 nm) 以下をクラスターと呼んでいる。しかしサイズによって正確にその物性に飛びがあるわけではないし、構成原子ないしイオン種によって変化していく様子も異なるから、その境界

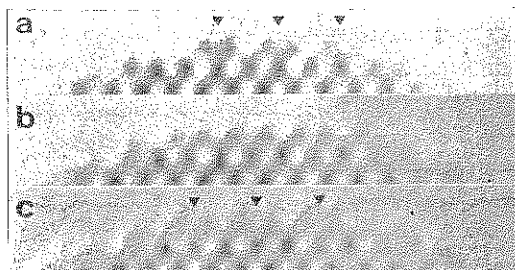


図 18 Ge クラスター (001) 面の 520°C におけるビデオ写真

a) および c) には三角印で示した所にダイマーが見えるが、c) では消失して 1×1 構造になっている³⁶⁾

をいうことは難しい。たとえばクラスター特有とも考えられるマジック数が、Na の場合 2×10^3 原子数以上にまで及んで、いわゆるスーパーシェルの構造によって説明されている³⁸⁾。いいわけになるが、このような理由でどこに境界をおいてよいか今のところ私にはわからないので、読者の判断に期待して、適当に言葉を使っている。

クラスター・微粒子の実験の難しさは、製作法を含む外的条件にその性質が左右されやすいこと、その物性が構成原子数に鋭敏なことなどがあるから、単一サイズの単一構造のクラスターやサイズ分布の非常に狭い微粒子の試料を、多量ないし高密度に作ることにある。これを制御して物性測定を行う努力が必要であろう。もっとも選択励起発光やホールバーニング吸光のように実験法のほうからの工夫で、ある程度サイズ分布を克服している例もあるが、本質的改善が必要なこともある。

理論的にも、すこし構成原子数がふえるとほとんどエネルギーが等しい安定構造がいくつも存在し、それが原子数に対して指数関数的に増加する³⁹⁾こと、数の増加と共にエネルギー計算のための計算機容量が天文学的に増加すること、通常の統計力学が使用不能になるから何か小数統計を用いなければならないなど本質的困難さもある。

実験・理論両面に難しさは存在するが、これを克服しての発展を期待する。

最後になりましたがデータを使わせていただいた方、特に多くの最新のデータを使わせていただいた東工大高柳氏に感謝いたします。

文 献

- 1) V. Lehmann and U. Gösele: Appl. Phys. Lett. **58**, 865 (1991).
- 2) L. T. Canham: Appl. Phys. Lett. **57**, 1046 (1990).
- 3) 嶋田寿一, 中川清和, 西田彰男: 応用物理 12月号

- 掲載予定 (1992).
- 4) P. C. Serce, M. Guadarrama, K. J. Vahalar, R. C. Flagan, M. A. Atwaper and W. A. Saunders: 6th Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters (1992) at Chicago HT-12.
 - 5) L. Brus: 6th Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters (1992) at Chicago I-016.
 - 6) M. L. Mandich and K. D. Rinnen: 6th Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters (1992) at Chicago HT-11.
 - 7) K. H. Jung, S. Shih, T. Y. Hsieh, D. L. Kwong and T. L. Lin: Appl. Phys. Lett. **59**, 3264 (1991).
 - 8) Y. Ochiai, N. Ookubo, H. Watanabe, S. Matsui, Y. Mochizuki, H. Ono, S. Kimura and T. Ichihashi: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L560 (1992).
 - 9) R. W. Fathauer, T. Geoge, A. Ksendzov and R. P. Vasque: Appl. Phys. Lett. **60**, 995 (1992).
 - 10) S. Hayashi, Y. Kanzawa, M. Kataoka, T. Nagareda and K. Yamamoto: 6th Int. Symp. Small Particles and Inorganic Clusters (1992) at Chicago HT-09.
 - 11) R. C. Knox: Theory of Exciton (Academic Press, New York, 1963) p 91.
 - 12) T. Takagawara: Phys. Rev. **46 B** (1992), 12月15日号に掲載予定.
 - 13) 越田信義, 小山英樹: 応用物理 (1992) 12月号掲載予定.
 - 14) 金光義彦: 応用物理学会結晶工学分科会第9回結晶工学シンポジウム (1992) 17頁.
 - 15) Y. Wang, A. Suna, W. Mahler and Kaowski: J. Chem. Phys. **87**, 7315 (1987).
 - 16) H. Lamb: Proc. Lond. Math. Soc. **13**, 189 (1982).
 - 17) M. Ichihashi, Y. Ozaki and T. Kondow: Chem. Phys. Lett. **189**, 353 (1992) and Y. Ozaki, M. Ichikawa and T. Kondow: Chem. Phys. Lett. **182**, 57 (1991).
 - 18) I. H. Campbell and P. M. Fauchet: Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
 - 19) A. Tanaka, S. Onari and T. Arai: Phys. Rev. **B 47** (1993) No. 1 に掲載予定.
 - 20) M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. **30**, 687 (1991).
 - 21) A. Tanaka, S. Onari and T. Arai: Phys. Rev. **B 45**, 6587 (1992).
 - 22) L. A. Bloomfield, R. R. Freeman and W. L. Brown: Phys. Rev. Lett. **54**, 2246 (1985).
 - 23) S. Saito, S. Ohnishi, C. Satoko and S. Sugano: Z. Physik **D 14**, 237 (1989).
 - 24) S. Saito, S. Ohnishi, C. Satoko and S. Sugano: J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 1791 (1986).
 - 25) 宮崎誠一, 広瀬全孝: 応用物理 (1992) 12月号に掲載予定.
 - 26) A. Kasuya and Y. Nishina: Phys. Rev. Lett. **57**, 755 (1986).
 - 27) T. Arai and R. Tagawa: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 1850 (1987).
 - 28) Y. Saito: J. Cryst. Growth **47**, 61 (1979).
 - 29) Y. Maeda, H. Uto, Y. Kanemitsu and Y. Masumoto: Int. Conf. SS DM (1992) at Tsukuba および J. Appl. Lett. (1992) 11月2日号掲載予定.
 - 30) T. Arai and K. Asai: Springer Series in Material Science **4**, p. 127, (Microcluster, 1987).
 - 31) M. Takagi: J. Phys. Soc. Jpn. **9**, 359 (1954).
 - 32) Ph. Buffat and J. P. Borel: Phys. Rev. **A 13**, 2287 (1976).
 - 33) S. Iijima and T. Ichihashi: Phys. Rev. Lett. **56**, 616 (1986).
 - 34) M. Mitome, Y. Tanishiro and K. Takayanagi: Z. Phys. **D 12**, 45 (1989).
 - 35) M. Mitome and K. Takayanagi: Ultramicroscopy **39**, 382 (1991).
 - 36) M. Mitome and K. Takayanagi: Surf. Sci. **242**, 69 (1991).
 - 37) D. J. Chadi: Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
 - 38) T. P. Martin, T. Bergmann, H. Gohlich and T. Lange: Chem. Phys. Lett. **172**, 209 (1990).
 - 39) M. R. Hoare: Adv. Chem. Phys. **40**, 49 (1979).